

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09052978 A**(43) Date of publication of application: **25 . 02 . 97**

(51) Int. Cl.

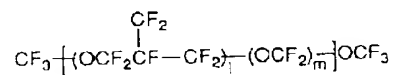
C08K 9/04
C08L101/00
(21) Application number: **07203672**(22) Date of filing: **09 . 08 . 95**(71) Applicant: **DAITO KASEI KOGYO KK**(72) Inventor: **TANAKA TAKUMI**
HAMAMOTO AKIO(54) **THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

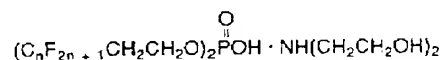
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic resin composition which comprises a thermoplastic resin material and an inorganic filler coated with a specific compound on its surface, and is excellent in dispersion properties with no problem on fabricability and in mechanical strength.

SOLUTION: (A) A thermoplastic resin material, for example, a polycarbonate resin, a polyester resin, a nylon resin or the like is added with (B) 0.001-7wt.%, preferably 0.1-50wt.%, more preferably 1-30wt.% of an inorganic filler whose surface is coated with a compound bearing a fluoroalkyl group, particularly a perfluoro polyether such as perfluoropolymethyl isopropyl ether of the formula ((1) and (m) are each a number corresponding to the average molecular weight of 1,000-7,000), or particularly a fluoroalkyl phosphate ester salt, for example, a fluoroalkyl phosphate diethanolamine salt of formula II ((n) is an integer of 6-18). It is preferred that the filler is preferably coated with the compound in an amount of 0.1-30wt.%.



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-52978

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 9/04	K C P		C 0 8 K 9/04	K C P
C 0 8 L 101/00			C 0 8 L 101/00	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-203672

(22) 出願日 平成7年(1995)8月9日

(71) 出願人 391015373
大東化成工業株式会社
大阪府大阪市旭区赤川1丁目6番28号
(72) 発明者 田中 巧
滋賀県大津市坂本3丁目6-21
(72) 発明者 浜元 秋雄
大阪府大東市灰塚4-8-3
(74) 代理人 井理士 杉浦 俊貴 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 添加される無機充填材が凝集しない熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロン樹脂、ポリオキシメチレン樹脂のようなエンジニアリング樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ABS樹脂のようなオレフィン系汎用樹脂等に、パーフルオロポリエーテルまたはフルオロアルキルリン酸エステル塩0.1～30重量%で表面被覆している無機充填材を1～30重量%添加する構成とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂材料に、フルオロアルキル基を有する化合物で表面被覆している無機充填材が0.001～70重量%添加されてなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 前記添加量が好ましくは0.1～50重量%、より好ましくは1～30重量%であることを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 前記フルオロアルキル基を有する化合物が、パーフルオロポリエーテルまたはフルオロアルキルリン酸エステル塩であることを特徴とする請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 前記無機充填材を表面被覆している前記フルオロアルキル基を有する化合物の被覆量が0.1～30重量%であることを特徴とする請求項1乃至3のうちのいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性樹脂組成物に関し、より詳しくは無機充填材が添加されている熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂に機械的強度、耐熱性、電気特性、表面外観、光遮蔽性等の特性を付与または向上させるためにその熱可塑性樹脂に無機充填材を配合することが広く行われている。この配合方法としては、この熱可塑性樹脂の重合時または重合後に溶融混練により前記無機充填材をその熱可塑性樹脂に分散させる方法が一般的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の方法においては、溶融混練中に前記無機充填材が凝集するために前記熱可塑性樹脂について所望の特性が得られない、または溶融混練中には良好に分散されても、その後の繊維化、フィルム化等の2次加工の際にその無機充填材が凝集し、繊維化、フィルム化が良好に行われないうちもしくは成形加工物が所望の特性を備えることができないという問題点があった。

【0004】本発明は、このような問題点を解消するためになされたものであり、無機充填材が均一に分散することによりその無機充填材に起因する特性が充分に備わっていると同時に、2次加工を行ってもその無機充填材が凝集することのない熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段および作用・効果】本発明による熱可塑性樹脂組成物は、前記目的を達成するために、熱可塑性樹脂材料に、フルオロアルキル基を有する化合物で表面被覆している無機充填材が0.001～7

0重量%添加されてなることを特徴とするものである。

【0006】本発明による熱可塑性樹脂組成物においては、添加される無機充填材がフルオロアルキル基を有する化合物で表面被覆されておりその無機充填材の表面活性が低下しているため、この無機充填材同士が凝集する傾向がなく通常の混練操作により充分に分散する。また、2次加工において再度無機充填材同士が接触してもその低い表面活性故に凝集が生じることはない。したがって、本発明による熱可塑性樹脂組成物は添加される無機充填材による特性を充分に備えており、2次加工においても無機充填材の凝集による弊害が生じず、所望の特性を有する2次加工品を得ることができる。この無機充填材の添加量が熱可塑性樹脂組成物全体の重量に対して0.001～70重量%とされるのは、0.001重量%より少なくなると無機充填材による特性が得られず、70重量%を越えると2次加工性が低下するからである。この添加量は、好ましくは0.1～50重量%、より好ましくは1～30重量%である。

【0007】本発明による熱可塑性樹脂組成物において、前記フルオロアルキル基を有する化合物としては、例えば、パーフルオロポリエーテルまたはフルオロアルキルリン酸エステル塩が用いられる。

【0008】また、前記無機充填材を表面被覆している前記フルオロアルキル基を有する化合物の被覆量が0.1～30重量%であることが好ましい。この重量%は無機充填材とフルオロアルキル基を有する化合物との合計量を基準としているものである。なお、0.1重量%より少ないと凝集防止効果が得られなくなり、30重量%を越えるとそのフルオロアルキル基を有する化合物が析出して無機充填材の特性が現れなくなるといった問題が生じるからである。

【0009】本発明の他の目的は、後述される詳細な説明から明らかにされる。しかしながら、詳細な説明および具体的実施例は最も好ましい実施態様について説明するが、本発明の精神および範囲内の種々の変更および変形はその詳細な説明から当業者にとって明らかであることから、具体的例として述べるものである。

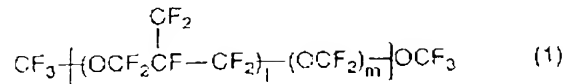
【0010】

【発明の実施の形態】本発明による熱可塑性樹脂組成物において用いられるフルオロアルキル基を有する化合物は、有機溶媒に可溶で経時的に溶出ししないもの、または水性媒体中でエマルジョンを形成するものであれば特に限定されないが、好ましくはパーフルオロポリエーテル、フルオロアルキルリン酸エステル塩が用いられる。

【0011】このパーフルオロポリエーテルとしては、特に次の一般式：

【0012】

【化1】

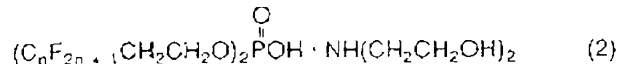


【0013】(式中、1およびmは平均分子量を1000～7000とする数を表す。)で示されるパーフルオロポリメチルイソプロピルエーテルが挙げられ、例えばモンテフルオス社からフォンブリン(FOMBLIN) HC/04、フォンブリン(FOMBLIN) HC/25、フォンブリン(FOMBLIN) HC/Rの*

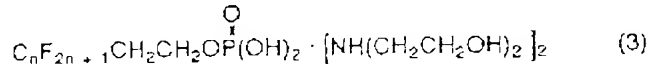
*名称で市販されている。

【0014】また、前記フルオロアルキルリン酸エステル塩としては、特に次の一般式：

【0015】
[化2]



【0016】(式中、nは6～18の整数を表す。)また、
※【0017】
※【化3】



【0018】(式中、nは6～18の整数を表す。)で示されるフルオロアルキルリン酸エステルジエタノールアミン塩が挙げられ、例えば旭硝子(株)からアサヒガードAG-530の名称で市販されている。

【0019】前記フルオロアルキル基を有する化合物により無機充填材を表面被覆するためには、パーフルオロポリエーテルを用いる場合、表面被覆すべき無機充填材をヘンシェルミキサー、V型ブラベンダー等の混合機で混合攪拌中に、パーフルオロポリエーテルをそこに滴下またはスプレー噴霧して前記無機充填材の表面にパーフルオロポリエーテルを吸着させる。また、フルオロアルキルリン酸エステル塩を用いる場合、特公平5-86984号公報に記載されているように表面被覆すべき無機充填材を反応槽で水に分散させスラリーとしておき、この水分散スラリーにフルオロアルキルリン酸エステル塩またはフルオロアルキルリン酸エステル塩の水性エマルジョンを添加し、高温処理または酸処理することにより無機充填材の表面にフルオロアルキルリン酸エステル塩を吸着させる。または、前記パーフルオロポリエーテルの場合と同様に、処理すべき無機充填材の混合攪拌中に、フルオロアルキルリン酸エステル塩の水性エマルジョンを滴下またはスプレー噴霧して前記無機充填材の表面にフルオロアルキルリン酸エステル塩を吸着させ、その後混合攪拌中に混合機の温度を100℃にして余分の水を蒸発させる。もしくは混合機から取り出し乾燥機に投入して余分の水を蒸発させる。

【0020】本発明の熱可塑性樹脂組成物において、前記無機充填材を表面被覆している前記フルオロアルキル基を有する化合物の被覆量は0.1～30重量%であることが好ましい。この表面被覆量は、使用される無機充填材の比表面積によって決められ、この無機充填材の粒子が小さく比表面積が大きい場合は表面被覆量が多く、粒子が大きく比表面積が小さい場合は表面被覆量が少な

くなる。一般的に、表面被覆量が0.1重量%より少ないと表面被覆が充分でないで、無機充填材の表面活性を抑制することができず活性無機充填材の分散が不均一となり凝集を起こすといった問題が生じる。一方、表面被覆量が30重量%を超えるとフルオロアルキル基を有する化合物が析出し、得られる熱可塑性樹脂組成物の特性を損なう可能性がある。また、表面被覆量を30重量%以上にしようとすると、製造工程で使用する溶媒中に溶けたまま溶液として残存する可能性が高い。

【0021】本発明の熱可塑性樹脂組成物において用いられる無機充填材としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、タルク、カオリン、酸化鉄、窒化ホウ素、酸化ジルコニウム、ガラスファイバー、炭素ファイバー、カーボン等が挙げられる。これら無機充填材は表面被覆されたものが2種類以上組み合わされて用いられるよい。

【0022】本発明の熱可塑性樹脂組成物において用いられる熱可塑性樹脂材料としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロン樹脂、ポリオキシメチレン樹脂のようないわゆるエンジニアリング樹脂もしくはそのエンジニアリング樹脂を主体とするアロイ樹脂、またはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ABS樹脂のようなオレフィン系汎用樹脂もしくはそのオレフィン系汎用樹脂を主体とするアロイ樹脂等が用いられる。

【0023】前記ポリカーボネート樹脂は、通常のポリカーボネート樹脂と同様に芳香族2価フェニール系化合物とホスゲンまたは炭酸ジエステルとを反応させてなるものである。なお、本発明において用いられるポリカーボネート樹脂は、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、塩化メチレン溶媒を用いて測定される粘度平均分子量が13000～30000のものが好ましい。

【0024】前記ポリエステル樹脂は、通常のポリエステル樹脂と同様に芳香族または脂肪族ジオールと芳香族または脂肪族二塩基酸とを重合させてなる、あるいはヒドロキシル化芳香族または脂肪族カルボン酸を重合または共重合させてなるものである。なお、本発明において用いられるポリエステル樹脂には、液晶性ポリエステルも含まれる。また、本発明において用いられるポリエステル樹脂は、フェノール/テトラクロロエタン（容量6/4）混合溶媒を用いて測定される極限粘度が0.3~10.0のものが好ましい。

【0025】前記ナイロン樹脂は、通常のナイロン樹脂と同様に環状カプロラクタムを開環重合したものである。あるいは芳香族または脂肪族アミンと芳香族または脂肪族二塩基酸とを重合させてなるものである。これらのうち、濃硫酸溶媒を用いて測定される極限粘度が0.3~10.0のものが好ましい。

【0026】前記ポリオキシメチレン樹脂は、通常のポリオキシメチレン樹脂と同様にトリオキサンまたは高純度ホルムアルデヒドを単独重合または共重合させてなるものである。なお、単独重合体としてはその分子鎖末端がアセチル化のような処理により安定化されたものを用いることができる。

【0027】前記ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ABS樹脂等のオレフィン系汎用樹脂は、従来のオレフィン系汎用樹脂と同様に不飽和炭化水素系モノマーの付加重合反応によって得られるものである。なお、本発明において用いられるオレフィン系汎用樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定される数平均分子量が10000~500000のものが好ましい。

【0028】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じてエラストマー、強化材、充填材、酸化防止剤、紫外線防止剤、難燃剤、帯電防止剤、離型剤、無機着色剤、有機着色剤等の添加剤が配合される。

【0029】本発明による熱可塑性樹脂組成物の調製方法は特に限定されず、通常の調製方法が用いられる。典型的な調製方法としては、一般的な工業的方法として前記熱可塑性樹脂材料、前記フルオロアルキル基を有する化合物で表面被覆された無機充填材および要すれば前記添加剤をV型ブレンダー、タンブラー等の混合手段により十分に混合した後、ペント式2軸押出機でペレット化する方法、前記熱可塑性樹脂材料および強化材以外の前記添加剤をスーパーミキサーのような強力な混合手段を用いて予め混合しておき、この混合物をペント式2軸押出機に投入し、このペント式2軸押出機の中途または原料投入トップ部から前記フルオロアルキル基を有する化合物で表面被覆された無機充填材を強化材とともに添加混合しペレット化する方法、前記熱可塑性樹脂材料、前

記フルオロアルキル基を有する化合物で表面被覆された無機充填材および要すれば前記添加剤をそのままペント式2軸押出機の原料投入トップ部より投入して混合しペレット化する方法などが用いられる。

【0030】

【実施例】次に、本発明による熱可塑性樹脂組成物の具体的実施例につき説明する。

【0031】（実施例1）酸化チタンをヘンシェルミキサーで混合攪拌中に、前記パーフルオロポリエーテル（1）（式中、1, mがそれぞれ3のもの）を滴下して前記酸化チタンの表面にその酸化チタンに対して3重量%のパーフルオロポリエーテルを吸着させる。このパーフルオロポリエーテルが3重量%表面被覆された酸化チタン（PPE-3 酸化チタンと略称する）10重量%を、ビスフェノールA系ポリカーボネート樹脂粉末（PC）（粘度平均分子量24000）90重量%とともに65mmφペント式2軸押出機の原料投入トップ部より投入し、230~250℃で押し出し、ペレット化する。

【0032】このようにして得られるペレットを340℃、1時間の条件で窒素気流中にて加熱処理し、この処理前後の粘度平均分子量を測定する。

【0033】また、このペレットを120℃の熱風循環式乾燥機で5時間乾燥後、射出成形して板状成形品を得る。この得られる板状成形品の表面でのPPE-3 酸化チタンの分散状態を目視観察するとともに、曲げ強度、1ZOD衝撃強度を測定する。これらの結果を表1に示す。

【0034】（実施例2）酸化チタンを水に分散させて水分散スラリーを調製し、そこに前記フルオロアルキルリン酸エステルジエタノールアミン塩（3）（式中、nが9のもの）の15重量%水性エマルジョンを添加し、酸性条件下に反応させその水性エマルジョンを破壊することにより酸化チタンの表面に前記フルオロアルキルリン酸エステルジエタノールアミン塩を被覆させる。この反応後、3回の水洗、濾過、乾燥、粉砕工程を経て前記フルオロアルキルリン酸エステルジエタノールアミン塩が5重量%表面被覆された酸化チタン（PF-5 酸化チタンと略称する）10重量%と、実施例1と同様のビスフェノールA系ポリカーボネート樹脂粉末90重量%とを用いて実施例1と同様にペレットを得、実施例1と同様の評価、試験を行う。この結果を表1に示す。

【0035】（比較例1）未処理の酸化チタン10重量%と、実施例1と同様のビスフェノールA系ポリカーボネート樹脂粉末90重量%とを用いて実施例1と同様にペレットを得、実施例1と同様の評価、試験を行う。この結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

7		8		
組 成 分 (部)	P C	実施例 1	実施例 2	実施例 3
	PPE-3 酸化チタン	9.0	9.0	9.0
	PF-5 酸化チタン	1.0		
	酸化チタン		1.0	1.0
粘 度 平 均 分 子 量 ($\times 10^4$)	ペレットそのもの	2.2	2.2	1.7
	加熱処理後	2.1	2.2	1.3
曲 げ 強 度 (kg/cm ²)		1025	1030	960
1 Z O D 衝 撃 強 度 (kg·cm/cm)		83	86	10
成形品表面での分散状態 (目視)		良	良	不良

【0037】(実施例3) 実施例1と同様の手順により得られるパーフルオロポリエーテルが5重量%表面被覆された酸化亜鉛(PPE-5 酸化亜鉛と略称する)25重量%と、ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET) (溶媒をフェノール/テトラクロロエタン=6/4として測定される極限粘度が0.8のもの)75重量%とを用いて実施例1と同様にペレットを得る。

【0038】このようにして得られるペレットを前記フェノール/テトラクロロエタン溶媒に溶解し、不溶の酸化亜鉛を濾別し、極限粘度を測定する。また、このペレットをマスターペレットとし、PPE-5 酸化亜鉛の含量が3重量%となるように前記ポリエチレンテレフタレート樹脂とそのPPE-5酸化亜鉛とを配合し、通常の溶融押出法によりフィルムを作製する。このフィルムの溶融押出加工性を評価するとともに、このフィルムについて前述の方法により極限粘度を測定する。これらの*

*結果を表2に示す。

【0039】(実施例4) 実施例2と同様の手順により得られる前記フルオロアルキルリン酸エステルジエタノールアミン塩が10重量%表面被覆された酸化亜鉛(PF-10 酸化亜鉛と略称する)25重量%と、実施例3と同様のポリエチレンテレフタレート樹脂75重量%とを用いて実施例3と同様にペレットを得、極限粘度を測定後、フィルム化し実施例3と同様の評価を行う。この結果を表2に示す。

【0040】(比較例2) 未処理の酸化亜鉛25重量%と、実施例3と同様のポリエチレンテレフタレート樹脂75重量%とを用いて実施例3と同様にペレットを得、極限粘度を測定後、フィルム化を試みる。この結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

		実施例 3	実施例 4	比較例 2
組 成 分 (部)	P E T	75	75	75
	PPE-5 酸化亜鉛	25		
	PF-10 酸化亜鉛		25	
	酸化亜鉛			25
(マスター) ペレット極限粘度 (フェノール/テトラクロロエタン=6/4)		0.72	0.75	0.48
溶 融 押 出 加 工 性		加工性良好	加工性良好	押出/スに酸化亜鉛発生し、ス詰まり加工できず
フィルム加工後極限粘度 (フェノール/テトラクロロエタン=6/4)		0.70	0.71	—

【0042】(実施例5) 実施例1と同様の手順により得られるパーフルオロポリエーテルが7重量%表面被覆された炭酸カルシウム(PPE-7 炭酸カルシウムと略称する)35重量%と、ナイロン6樹脂(溶媒を濃硫酸として測定される極限粘度が2.7のもの)65重量%とを用いて実施例1と同様にペレットを得る。

【0043】このようにして得られるペレットを前記濃硫酸溶媒に溶解し、極限粘度を測定する。また、このペレットをマスターペレットとし、PPE-7 炭酸カルシウムの含量が5重量%となるように前記ナイロン6樹脂とそのPPE-7 炭酸カルシウムとを配合し、通常の溶融押出法により繊維を作製する。この繊維の溶融粘

糸加工性を評価するとともに、この繊維について前述の方法により極限粘度を測定する。これらの結果を表3に示す。

【0044】（実施例6）実施例2と同様の手順により得られる前記フルオロアルキルリン酸エステルジエタノールアミン塩が15重量%表面被覆された炭酸カルシウム（PF-15炭酸カルシウムと略称する）35重量%と、実施例5と同様のナイロン6樹脂65重量%を用いて実施例5と同様にペレットを得、極限粘度を測定 *

		実施例5	実施例6	比較例3
組成成分 (部)	ナイロン6	65	65	65
	PPE-7 炭酸カルシウム	35		
	PF-15 炭酸カルシウム		35	
	炭酸カルシウム			35
(マスター) ペレット極限粘度 (濃硫酸)		2.3	2.5	1.6
溶解糸加工性		糸系性良好	糸系性良好	ナール部に炭酸カルシウム凝集し、糸系できず
繊維極限粘度 (濃硫酸)		2.0	2.3	—

【0047】（実施例7）実施例1と同様の手順により得られるパーフルオロポリエーテルが10重量%表面被覆された窒化ホウ素（PPE-10 窒化ホウ素と略称する）40重量%と、高密度ポリエチレン樹脂（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される数平均分子量が150000のもの）60重量%とをタンブラーにて配合し、65mmφベント式2軸押出機にて160~180℃でペレット化する。

【0048】このようにして得られるペレットをマスターペレットとし、このマスターペレット表面におけるPPE-10 窒化ホウ素の分散性を評価するとともに、PPE-10 窒化ホウ素の含量が1.5重量%となるように前記高密度ポリエチレン樹脂とそのPPE-10 窒化ホウ素とを配合し、通常の溶融押出法により高線被覆する。この溶融押出法による高線被覆加工性を評価する。これらの結果を表4に示す。

*後、繊維化し実施例5と同様の評価を行う。この結果を表3に示す。

【0045】（比較例3）未処理の炭酸カルシウム35重量%と、実施例5と同様のナイロン6樹脂65重量%とを用いて実施例5と同様にペレットを得、極限粘度を測定後、繊維化を試みる。この結果を表3に示す。

【0046】

【表3】

【0049】（実施例8）実施例2と同様の手順により得られる前記フルオロアルキルリン酸エステルジエタノールアミン塩が20重量%表面被覆された窒化ホウ素（PF-20 窒化ホウ素と略称する）40重量%と、実施例7と同様の高密度ポリエチレン樹脂60重量%とを用いて実施例7と同様にペレットを得、PPE-10 窒化ホウ素の分散性を評価後、実施例7と同様に高線被覆を行い加工性を評価する。この結果を表4に示す。

【0050】（比較例4）未処理の窒化ホウ素40重量%と、実施例7と同様の高密度ポリエチレン樹脂60重量%とを用いて実施例7と同様にペレットを得、窒化ホウ素の分散性を評価後、実施例7と同様に高線被覆を試みる。この結果を表4に示す。

【0051】

【表4】

11		12		
		実施例7	実施例8	比較例4
組成成分 (部)	高密度ポリエチレン	60	60	60
	PPE-10 窒化材料	40		
	PF-20 窒化材料		40	
	窒化材料			40
マスターペレット表面での分散状態 (目視)		良	良	不良
溶融押出電線被覆加工性		加工性良好	加工性良好	22.8部に窒化材料が凝集し、被覆加工不可能

【0052】前述の結果から、本実施例の熱可塑性樹脂組成物は無機充填材の分散性が優れているとともに、2次加工性に問題がなく、添加される無機充填材に起因する優れた機械的強度等を備えている。

【0053】前述のように、本発明は、種々に変更可能

なことは明らかである。このような変更は本発明の精神および範囲に反することなく、また当業者にとって明瞭な全てのそのような変形、変更は請求の範囲に含まれるものである。